

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275835

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/11

H01L 21/027

(21)Application number : 11-080949

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 25.03.1999

(72)Inventor : KAMEYAMA YASUHIRO
FUJITA ATSUSHI
TANAKA YUKI

(54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a resist pattern of a good shape with high sensitivity and high resolution.

SOLUTION: A photosensitive resin composition containing a resin whose alkali solubility is increased by the action of an acid, a compound which generates an acid by exposure, a basic compound and a solvent is applied on a substrate and dried to form a photosensitive layer and an acidic antireflection film is formed on the substrate under the photosensitive layer in contact with the layer or on the photosensitive layer. The photosensitive layer is selectively exposed with far UV and the exposed part of the photosensitive layer is removed by developing the layer to form the objective pattern. The pKa of the basic compound is ≥ 7.70 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-275835

(P2000-275835A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1 5 F 0 4 6
	5 0 3		5 0 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-80949

(22) 出願日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 亀山 泰弘

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 藤田 淳

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 形状の良好なレジストパターンを高感度、高解像度で形成可能な方法を提供する。

【解決手段】 (1) 基板上に、(a) 酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂、(b) 露光により酸を発生する化合物、(c) 塩基性化合物及び(d) 溶媒を含有する感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する工程、(2) 基板上であって、該感光層と接する下部又は感光層の上部に酸性の反射防止膜を形成する工程、(3) 遠紫外線により該感光層を選択的に露光する工程、及び(4) 該感光層を現像することにより該感光層の被露光部分を除去してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法において、塩基性化合物の p K a が 7.70 以上であることを特徴とするパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 基板上に、(a) 酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂、(b) 露光により酸を発生する化合物、(c) 塩基性化合物及び (d) 溶媒を含有する感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する工程、(2) 基板上であって、該感光層と接する下部又は感光層の上部に酸性の反射防止膜を形成する工程、(3) 遠紫外線により該感光層を選択的に露光する工程、及び (4) 該感光層を現像することにより該感光層の被露光部分を除去してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法において、塩基性化合物の pK_a が 7.70 以上であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 該酸性の反射防止膜を感光層の上部に形成することを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 該酸性の反射防止膜が、水溶性樹脂を含有する pH4 以下の水溶液を用いて形成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂が、フェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の少なくとも一部を酸不安定基で保護した樹脂である請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に放射線に感応する感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくは半導体集積回路作成のためのパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の高集積化は、一般に言われるように 3 年間に 4 倍のスピードで進行している。それにともない、集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっている。例えばダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (DRAM) をとれば、256Mビット DRAM の生産には、0.25 μm レベルのリソグラフィ技術が必要とされている。このため、フォトレジストの露光に用いられる波長も、水銀灯の g 線 (436nm) から i 線 (365nm)、さらに KrF エキシマーレーザー光 (248nm) へと短波長化が進んでいる。

【0003】例えばポジ型フォトレジストにおいては従来はナフトキノンジアジドを感光剤とするレジストであったが、このポジ型レジストは KrF エキシマーレーザー光などの遠紫外線領域の光に対しては透過率が低く、低感度かつ低解像度となってしまう。このような問題を解決する新しいポジ型レジストとして、化学増幅型ポジ型フォトレジストが種々提案されている。

【0004】化学増幅型ポジ型レジストとは、アルカリ現像液に可溶性樹脂に酸の作用により脱保護するような酸不安定基を導入してアルカリ現像液に対して溶解抑制効果を有する樹脂と、光酸発生剤を含有する感光性組成物である。この組成物に光を照射すると、光酸発生剤から酸が生じ、露光後の加熱 (ポスト・エクスポージャー・バーク、以下 PEB と称す) により、酸が溶解抑制剤効果を与えていた置換基を脱離させる。この結果、露光部分がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液で処理することにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。このとき、酸は触媒として作用し、微量で効果を発揮する。また PEB により酸の動きが活発になり、連鎖反応的に化学反応が促進され、感度が向上する。

【0005】かかる化学増幅型のポジ型レジストにアミノ化合物等の塩基性化合物を含有することにより、レジストパターン表面に難溶化層が形成されることに起因する T 型パターンを解消することが知られている (例えば特開平 7-92678 号公報等)。一方、パターンの微細化に伴って露光のときの入射光と反射光との干渉による定在波の影響が無視できない問題となっている。具体的には、定在波によるレジストパターン側壁の凹凸や、レジスト膜厚が変化したときの感度ぶれなどの問題となって現れてくる。

【0006】このような定在波の問題を解決する方法として、基板とレジスト膜との間あるいはレジスト膜の上部に反射防止膜を形成した後にレジストの露光を行いパターン形成をする方法がある。しかしながら、反射防止膜を使用してパターンを形成する場合の感光性組成物中の塩基性化合物の影響については知られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記反射防止膜の中には特開平 9-291228 などに記載されているような酸性の性質を有するものが多い。ところで、アルカリ現像液に可溶性樹脂に酸の作用により脱保護するような酸不安定基を導入してアルカリ現像液に対して溶解抑制効果を有する樹脂と、光酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジストにおいては、このような酸性の性質を有する反射防止膜を用いてパターン形成をおこなった場合に反射防止膜中の酸成分によってレジスト膜と反射防止膜との界面付近のレジスト中の樹脂の保護基脱離が起こってしまい、その部分のレジスト膜がアルカリ現像液に溶けやすくなって、レジスト膜の上部に酸性反射防止膜がある場合にはレジストパターンの残膜率の低下、またレジスト膜の下部に酸性反射防止膜がある場合にはレジストパターンの下部のくい込み (以下、これをアンダーカットと称する。) が発生することが判った。

【0008】本発明の目的は、かかる問題を解決し、定在波の影響が無く、レジストの残膜率およびパターン形状も良好でありかつ実用的な感度と高解像力が得られるパターン形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる問題を解決すべく鋭意研究した結果、酸性の反射防止膜を使用する場合、感光性樹脂組成物に含まれる塩基性化合物として特定の pK_a の化合物の使用により、定在波の影響が無く、レジストの残膜率およびパターン形状も良好でありかつ実用的な感度と高解像力が達成されることを見だし、本発明に到達した。

【0010】即ち、本発明の要旨は、(1) 基板上に、(a) 酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂、(b) 露光により酸を発生する化合物、(c) 塩基性化合物及び (d) 溶媒を含有する感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する工程、(2) 基板上であって、該感光層と接する下部又は上部に酸性の反射防止膜を形成する工程、(3) 遠紫外線により該感光層を選択的に露光する工程、及び (4) 該感光層を現像することにより該感光層の被露光部分を除去してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法において、塩基性化合物の pK_a が 7.70 以上であることを特徴とするパターン形成方法に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、詳細は後述するパターン形成方法において、感光性樹脂組成物が pK_a が 7.70 以上の塩基性化合物を含むことを特徴とするが、以下に、まず、感光性樹脂組成物につき、説明する。本発明において酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂（以下、本発明樹脂と称す）としては、現像時に露光部がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液に溶出し、均一なレジスト膜形成能のあるものならば用いることができるが、例えばノラック樹脂、ヒドロキシスチレン単独での重合またはヒドロキシスチレンと各種のビニルモノマーとを共重合して得られる樹脂などのポリヒドロキシスチレン類、アクリル酸などのエチレン性不飽和二重結合を含有するカルボン酸類単独での重合体またはアクリル酸などのエチレン性不飽和二重結合を含有するカルボン酸類とヒドロキシスチレン類または各種のビニルモノマーとを共重合して得られるポリアクリル酸類などのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂のフェノール性水酸基および／又はカルボキシル基の少なくとも一部を酸不安定基で保護した樹脂を用いることができる。ここで、ポリヒドロキシスチレン類は、部分構造としてヒドロキシスチレン由来の構造を有する重合体であれば、単独重合でも共重合でもよく、又、ベンゼン環上又は、それ以外の部分に置換基を有しているものを含む。ノラック樹脂の場合、フェノール成分としてはフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、キシレノール等を用いることができ、アルデヒドまたはケトン成分としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、

アセトン等を用いることができる。またヒドロキシスチレンと共重合するビニルモノマーとしては、アクリル酸、ビニルアルコールまたは、これらの誘導体などのエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を用いることができる。

【0012】ポリヒドロキシスチレン類としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独又は2種以上を、あるいはヒドロキシスチレン類とアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類とをラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤又はアニオン重合開始剤存在下で重合した樹脂等が挙げられる。また、吸光度を小さくするために水素添加したものも好ましく使用できる。上記の内、特に、ポリヒドロキシスチレン類およびポリアクリル酸類が露光光源の光の吸収の点で有用に使用できる。

【0013】酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹脂の好ましい重量平均分子量としてはGPC測定によるポリスチレン換算値で1,000~100,000である。この範囲以下では、組成物として塗布性が低下し、この範囲以上では露光部のアルカリ溶解性が低下する傾向がある。特に、後述する本発明の特定の塩基性化合物との併用に於て解像度、パターン断面形状が良好で、定在波によるパターン形状の劣化がないとの本発明の効果を達成する上で特に好ましくは、1,500~50,000である。

【0014】酸不安定基としては、露光の際に発生した酸によって脱離しフェノール性水酸基またはカルボン酸などのアルカリ可溶性基が生成するものであれば用いることができるが、たとえばメトキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-メトキシプロピルオキシ基、1-メトキシブチルオキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-エトキシプロピルオキシ基、1-エトキシブチルオキシ基、1-(*n*-ブトキシ)エトキシ基、1-(*iso*-ブトキシ)エトキシ基、1-(*sec*-ブトキシ)エトキシ基、1-(*tert*-ブトキシ)エトキシ基、1-(シクロヘキシルオキシ)エトキシ基、テトラヒドロフランオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基などのアセタール基；1-メトキシ-1-メチルメトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基などのケタール基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-(プロピルオキシカルボニルオキシ)基、*iso*-プロピルオキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*sec*-ブトキシカルボニルオキシ基、*iso*-ブトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基、メンチルオキシカルボニルオキシ基などのカーボネート基などが使用され

る。(尚、本明細書に於いて、酸不安定基は、フェノール性水酸基またはカルボン酸由来の酸素原子を含めて表わしている。)

アセタール基の炭素数は通常 2~20、好ましくは 2~10 であり、ケタール基の炭素数は通常 2~20、好ましくは 4~10 であり、カーボネート基の炭素数は通常 2~20、好ましくは 2~12 である。

【0015】より好ましくはアセタール基およびカーボネート基であり、さらに好ましくは、エトキシエトキシ基、テトラヒドロフランオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、i s o -
10 プロピルオキシカルボニルオキシ基、t -ブトキシカルボニルオキシ基である。これらの酸不安定基は単独で用いても、2 種以上を併用してもよく、2 種以上を併用する場合にはそれぞれの酸不安定基が別々のポリマー分子鎖上に存在していても、同一のポリマー分子鎖上に存在していてもよい。

【0016】ポリヒドロキシシチレン類およびポリアクリル酸類等、フェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂のフェノール性水酸基およびカルボキシル基の酸不安定基による保護率は特に限定されないが、5~60 モル% が好ましく、特に 10~50 モル% が好ましい。保護率が上記範囲よりも小さいと、レジスト膜の未露光部の残膜率が低下し、解像性が低下する傾向がある。また、保護率が上記範囲よりも大きいと、現像時に現像液をはじいてしまい、現像できなくなる恐れがある。

【0017】本発明では、感光性樹脂組成物に含まれる塩基性化合物の pK_a が 7.70 以上である必要がある。該塩基性化合物の好ましい pK_a の範囲は 7.70
30 以上 12 以下である。下限の更に好ましい範囲は 7.75 以上であり、上限の好ましい範囲は 11 以下である。 pK_a 値が 7.70 より小さいと酸性反射防止膜に対する十分な耐性が得られずレジスト残膜率の低下やパターン形状の劣化がおこる。また、 pK_a 値が大きすぎる場合感度が低下する傾向がある。

【0018】本発明の pK_a が 7.70 以上の塩基性化合物としては、具体的には、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-i s o -プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンなどの 3 級アルキル
40 アミン類、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,8-ジアミノオクタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなどのジアミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、i s o -プロパノールアミン、ジ-i s o -プロパノールアミン、トリ-i s o -プロパノールアミン、N,N-ビス-i s o -プロパノール-n-プロピルアミン、2,3-ジメチル-4-ヒドロキシエチルアミン、2,2-ジメチル-4-ヒ
50 ドロキシエチルアミン、3,3-ジメチル-4-ヒドロ

キシエチルアミン、ビス(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシエチル)アミン、ビス(2,2-ジメチル-4-ヒドロキシエチル)アミン、ビス(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシエチル)アミン、トリス(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシエチル)アミン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノビス(ヒドロキシメチル)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン等などのヒドロキシアルキルアミン類、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、1-メチルピペリジン、1,2-ジメチルピペリジン、1,2-ジメチルピロリジン、1,2,2,4-テトラメチルピペリジン、N-メチルピロリジンなどの環状アミン類等の脂肪族アミン類；4-アミノピリジン、ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミンなどの芳香族環含有アミンおよびこれらの誘導体などがあげられる。

【0019】本発明の塩基性化合物の添加量は、本発明樹脂 100 重量部に対して、本発明の塩基性化合物を通常 0.0001~5 重量部、好ましくは 0.001~2 重量部の割合で用いられる。塩基性化合物を上記範囲の量で用いると、酸性反射防止膜に対する十分な耐性効果が得られ、良好なレジストパターンが得られ好ましい。但し、過剰に多いと、レジストの感度が低下する傾向がある。

【0020】また、本発明で使用する露光により酸を発生する化合物(以下、光酸発生剤と称する。)としては、露光に用いられる光の作用によって酸を発生するものであれば特に限定されるものではなく、従来公知のも
50 のが使用できるが、具体的には、例えばトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリブロモメチル)-6-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロゲン含有 s-トリアジン誘導体、1,2,3,4-テトラブロモブタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素、ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、ビス(トリブロモメチル)ベンゼンなどハロゲン含有ベンゼン誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン、2,3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホン化合物、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートなどのハロゲン含有イソシアヌレート誘導体、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメチルスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、トリ

フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート等のスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムメチルスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリ(p-トルエンスルホンニル)ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(メタンスルホンニル)ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(トリフルオロメタンスルホンニル)ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどのビススルホニルメタン類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ージ(フェニルスルホニル)ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などが挙げられる。

【0021】また、ビススルホニルメタン骨格を有する化合物、中でも下記一般式(1)で表されるビススルホニルジアゾメタン化合物を光酸発生剤として用いることも有効である。

【0022】

【化1】

【0023】(式中、 R^1 及び R^2 は独立に、置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す)。具体例としては、例えばビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(iso-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、tert-ブチルスルホニルメチルスルホニルジアゾメタン、tert-ブチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-tert-ブチルスルホニルジアゾメタン、ビス(iso-アミルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘ

キシルスルホニル(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(2-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(2-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(3-トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(3-トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(4-トリフルオロメトキシスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(4-トリフルオロメトキシスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 3, 5-トリエチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル(2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、o-トルエンスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、m-トルエンスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、p-トルエンスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、2-メトキシフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、3-メトキシフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、2-クロロフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、3-クロロフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、4-クロロフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、2-フルオロフェニルスルホニル(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)ジアゾ

メタン、3-フルオロフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-フルオロフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、3-トリフルオロメチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-トリフルオロメチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 3-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 5-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 6-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ベンゼンスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、o-トルエンスルホニル (2, 3, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、p-トルエンスルホニル (2, 3, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2-メトキシフェニルスルホニル (2, 3, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2, 3, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (o-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2, 3-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4, 6-ジメチル-2-ヒドロキシメチルフェニルスルホニル (2, 6-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン等、公知のものが挙げられる。

10

20

30

40

50

ル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン等、公知のものが挙げられる。

【0024】これら光酸発生剤の中でも、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、およびビススルホニルジアゾメタン骨格を有する化合物が好ましい。特にビススルホニルジアゾメタンの中では、シクロヘキシルスルホニル

(1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ベンゼンスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、p-トルエンスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (1-ナフチルスルホニル) ジアゾメタンが好ましい化合物である。

【0025】本発明の感光性樹脂組成物においては、本発明樹脂 100 重量部に対して光酸発生剤 0.001 ~ 30 重量部、好ましくは 0.05 ~ 20 重量部の割合で用いられる。光酸発生剤の量がこの範囲よりも少ないと感度が劣り、光酸発生剤がこの範囲よりも多いと、光酸発生剤によるレジスト膜の透明性の低下によりレジストパターンが台形になり解像力の低下を引き起こす恐れがある。

【0026】なお、本発明の感光性樹脂組成物は、その性質を損なわない範囲で染料、顔料、塗布性改良剤、特開平 7-92679 号公報、特開平 8-15864 号公報、特開平 8-262721 号公報、特開平 10-20501 号公報などに記載されている有機カルボン酸など、他の添加剤を含有してもよい。

【0027】通常、本発明の感光性組成物は、上記各成分を適当な溶媒に溶解して用いる。溶媒としては、本発明樹脂、光酸発生剤、および本発明の塩基性化合物に対して、十分な溶解度を持ち良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、2-ヘプタノン、2-ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メチルセ

ロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチルエステル、 β -メトキシイソ酪酸メチルエステルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、あるいはさらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性樹脂組成物中の固形分の総量に対して重量比として1~20倍の範囲であることが好ましい。

【0028】次に本発明の反射防止膜について説明する。本発明のパターン形成方法において使用される反射防止膜は、露光の際の基板からの光の反射を低減させレジストパターンの定在波によるパターン側壁荒れや、感度変化を低減させるために使用するものである。具体的には、特開平6-118630号公報、特開平9-90615号公報、特開平9-291228号公報、特開平10-3001号公報に記載されているような感光層の上部に形成するものまたは特開平9-120163号公報、特開平10-69072号公報、特開平10-12534号公報、特開平10-204328号公報、特開平10-228113号公報に記載されているような感光層の下部に形成するものなどを用いることができる。

【0029】より具体的には、感光層の上部に形成される反射防止膜の例としては、たとえば特開平9-271228号公報に記載されているようなポリビニルピロリドン、水溶性アルキルシロキサン重合体などの水溶性樹脂にパーフロロアルキルスルホン酸、パーフロロアルキルカルボン酸等の低屈折率の化合物を含有する酸性の反射防止膜があげられ、通常水溶液として塗布、乾燥により形成されるものである。

【0030】反射防止膜の酸性度はpH4以下が好ましく、より好ましくはpH3以下である。下限は好ましくはpH1以上である。この範囲よりもpHが大きく中性に近いと露光後、現像までの引き置き時間によるレジストパターンの形状劣化が大きくなる傾向を示す。また、pHがこの範囲よりも小さく酸性が強くなるとレジスト膜の残膜率が悪くなる傾向となる。

【0031】次に、本発明のパターン形成方法について説明する。本発明のパターン形成方法は、(1)基板上に、(a)酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する樹

脂、(b)露光により酸を発生する化合物、(c)塩基性化合物及び(d)溶媒を含有する感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する工程、(2)基板上であって、該感光層と接する下部又は感光層の上部に酸性の反射防止膜を形成する工程、(3)遠紫外線により該感光層を選択的に露光する工程、及び(4)該感光層を現像することにより該感光層の被露光部分を除去してパターンを形成する工程、を有することを特徴とする。

【0032】本発明に用いられる基板は通常半導体製造用基板として使用されているものであり、シリコン基板、ガリウムヒ素基板などである。なお、本発明に用いられる基板表面には絶縁膜、導電膜または半導体膜などが形成されていてもよい。感光性樹脂組成物の塗布には通常スピンコーターによる回転塗布がおこなわれ、その後、ホットプレート上などで通常60~130℃で30秒~5分乾燥することにより感光層が形成される。

【0033】反射防止膜は、感光層と接して形成され、感光層の上部でも下部(基板と感光層の間)でもよく、下部に形成される場合は、基板上に反射防止膜を形成した後、反射防止膜上に感光層を形成すればよいが、通常、上部に形成される場合、特に本発明の効果が顕著で好ましい。又、特に、感光層の上部に水溶性の樹脂からなる反射防止膜を形成した場合には、反射防止膜の除去が現像と同時に進めるので、パターン形成工程の簡略化につながり、より好ましい。反射防止膜は感光性樹脂組成物の塗布と同様上記の樹脂水溶液をスピンコーター等により塗布、乾燥することにより形成される。乾燥条件は通常20℃~130℃、30秒~5分である。露光には、低圧水銀灯の254nm、又はエキシマーレーザーなどを光源とする157nm、193nm、222nm、248nm等の150~300nmの遠紫外線の光が用いられる。露光の際の光は、単色光でなくブロードであってもよい。また、位相シフト法による露光も適用可能である。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物の現像には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第2級アミン類、トリアミンエチル、N,N-ジエチルメチルアミンなどの第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルヒドロキシアニオンアンモニウムハイドロオキシドなどの第4級アンモニウム塩、もしくはこれにアルコール、界面活性剤などを添加した現像液を使用することができる。本発明のパターン形成方法は、超LSIの製造のみならず一般のIC製造用、マスク製造用としても有用である。

【0035】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明

するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例により何ら制約は受けない。

【0036】樹脂合成例1 1-エトキシエチル化ポリ(p-ビニルフェノール)の合成

窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた11の4つ口フラスコに、ポリ(p-ビニルフェノール)(重量平均分子量15000)80gを入れ、テトラヒドロフラン400mlを加え溶解し、さらにエチルビニルエーテル28.8gを加えた。これに、12Nの塩酸0.4mlを滴下し、攪拌しながら40℃で1.5時間反応させた。反応後、28%アンモニア水4mlを加え攪拌した。さらにメタノール200mlを加え攪拌後、純水7.2l中に滴下してポリマーを析出させた後、ろ別し、室温で10時間真空乾燥することによって、101gの1-エトキシエチル化ポリ(p-ビニルフェノール)を得た。合成した1-エトキシエチル化ポリ(p-ビニルフェノール)の1-エトキシエチル化率は、¹H-NMR分析の結果35%であった。なお、1-エトキシエチル化率は、¹H-NMRスペクトルにおける1-エトキシエチル基のメチンのプロトンピーク(5.3ppm)面積とベンゼン環のプロトンのピーク(6.6ppm)面積を比較することによって決定した。

【0037】実施例1～6および比較例1～3

(1)レジスト感光液の調製

表-1に示す処方に従って、合成例1の樹脂、光酸発生剤、及び塩基性化合物を溶媒に溶かした後、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過することによって、レジスト感光液(S1)～(S9)を調製した。

【0038】

【表1】

【0039】

【表2】

【0040】(2)反射防止膜用塗布液の調製

ポリビニルピロリドン(重量平均分子量3000)0.1gと、パーフルオロオクチルスルホン酸0.4gとを脱塩水19.5gに溶かした後、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過することによって、反射防止膜用塗布液(T1)を調製した。この反射防止膜用塗布液の酸性度を測定したところpH2.0であった。

【0041】(3)レジストパターンの形成及び評価

表-1のレジスト感光液を2000～3000回転/分でシリコン基板上にスピンコートし、ホットプレート上で90℃で60秒間プリベークし、レジスト膜厚が0.72μmのレジスト塗布基板を得た。ついで、反射防止膜用塗布液をレジスト感光層の上に膜厚が0.043μmとなるようにスピンコートし(但し、比較例4では反射防止膜を塗布しなかった。)、この基板をニコン製KrFエキシマーレーザ縮小投影露光装置(NA=0.42)で露光し、110℃で60秒ベークした後、濃度2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、パターンを形成した。このようにしてできたレジストパターンを用いて、感度、解像度、パターン形状の評価を行うことによって表-2の結果を得た。

【0042】なお、それぞれの評価は、次に示す通りの基準で行った。

感度：レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、0.26μmのラインアンドスペースが規定の線幅通りに解像するのに要した露光量(適正露光量)を感度とした。露光量が低い方が高感度であることを示している。

解像度：上記適正露光量において解像しているラインアンドスペースのうち、膜減りをすることなく解像している最も細いラインアンドスペースの線幅を解像度とした。

残膜率：0.26μmのラインアンドスペースの線幅のマスクを使用し、上記適正露光量で露光、現像して得られた0.26μmのラインアンドスペースのラインの高さを測定し、その値をレジスト塗布膜厚で割って百分率表示した。

【0043】

【表3】

【0044】

【発明の効果】本発明の方法により感放射線性樹脂組成物及び酸性の反射防止膜を使用して基板上にレジストパターンを形成する方法に於て、感放射線性組成物に含有される塩基性化合物としてpKaが7.70以上の化合物を使用することにより、高感度、高解像性を示し、レジストパターンの形状が良好で側壁荒れもなく、高残膜率のレジストパターンを形成することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 由紀

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB13 CB17 CB28 CB29
CB41 CB43 CB45 CB52 CC03
CC20 DA03 DA34 EA04 EA10
FA17
5F046 AA07 CA04 CA08 JA00 LA12
PA17

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	出願番号	旧出願人及び代理人	新出願人及び代理人
2000-221691	G03 F 7/26		平11- 27631	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神△崎▽町33番 1号	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神△崎▽町33番 1号 000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田 中4丁目1番1号 代理人 100060782 小田島 平吉(外2名)
2000-231200	G03 F 7/26		平11- 32512	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5番2号 代理人 100103997 長谷川 暁司	596156668 シブプレーカンパニー エル エル シー アメリカ合衆国01752マサチュ ーセッツ州マルボロ フォレ スト・ストリート455 代理人 100073139 千田 稔(外2名)
2000-250220	G03 F 7/039		平11- 48525	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5番2号 代理人 100103997 長谷川 暁司	596156668 シブプレーカンパニー エル エル シー アメリカ合衆国01752マサチュ ーセッツ州マルボロ フォレ スト・ストリート455 代理人 100073139 千田 稔(外2名)
2000-275835	G03 F 7/039		平11- 80949	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5番2号 代理人 100103997 長谷川 暁司	596156668 シブプレーカンパニー エル エル シー アメリカ合衆国01752マサチュ ーセッツ州マルボロ フォレ スト・ストリート455 代理人 100073139 千田 稔(外2名)
上記は出願公開前に承継されたものである。					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.